ÜBER DIE KATALYTISCHE AMMONIAKOXYDATION

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPH. FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELM-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN

VON

LEONID ANDRUSSOW

AUS RIGA

TAG DER PROMOTION 16. MÄRZ 1926

100

REFERENTEN:

PROF. DR. BODENSTEIN

PROF. DR. HABER

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus „Zeitschrift für angewandte Chemie“
Jahrgang 39, Nr. 9 vom 4. März 1926, Seite 321 ff.

Dem

Gedächtnis

meines Vaters

und meiner Brüder

gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544328_0137

Über die katalytische Ammoniakoxydation.

I. Einleitung.

Über die katalytische Ammoniakoxydation zu Salpetersäure, die zurzeit eine außerordentlich wichtige Rolle in der Weltwirtschaft gewonnen hat, sind zahlreiche Untersuchungen, Patente und sonstige Vorschläge veröffentlicht. Trotzdem ist dieser chemische Prozeß bis jetzt weit von der Aufklärung entfernt. Die Kompliziertheit der Reaktionsvorgänge und die mannigfachen Einflüsse der zahlreichen Faktoren bewirken, daß nicht nur die exakte kinetische Berechnung, sondern auch die rein qualitative Aufstellung des Reaktionsschemas große Schwierigkeiten macht.

Die katalytische Verbrennung von Ammoniak zu Salpetersäure scheint zuerst 1839 von Kuhlmann[1]) an Platin beobachtet worden zu sein; über diesen Gegenstand wurde später auch von Schönbein[2]), Kraut[3]), und Warren[4]) berichtet. Jedoch erst durch die Arbeiten von Ostwald[5]) aus den Jahren 1900—1913 wurde die technische Bedeutung des Oxydationsverfahrens bekannt, und es erschienen zahlreiche Patente[6]) und Vorschläge, die sich auf die Apparaturenanordnung, verschiedene Kontaktsubstanzen, Vergiftungserscheinungen, Zusammensetzung und vorheriges Reinigen der Gase und andere Dinge beziehen.

Von den wissenschaftlichen und technischen Veröffentlichungen sind folgende zu erwähnen:

[7]) Schmidt u. Böcker, B. **39**, 1366 [1906].

[8]) Reinders u. Cats, Chem. Weekbl. **9**, 47 [1912].

---

[1]) Kuhlmann, Liebigs Ann. **29**, 281 [1839].

[2]) Schönbein, J. pr. Chem. **70**, 129 [1856]; Jahresberichte 311 [1856].

[3]) Kraut, Liebigs Ann. **136**, 69 [1865].

[4]) Warren, Chem. News **63**, 290 [1891]; Ch. Ztg. Rp. **15**, 182 [1891].

[5]) Ostwald, Ch. Ztg. **27**, 457 [1903]; Berg- u. Hüttenmänn. Rundschau **1906**, S. 771; Ch. Ztg. Rp. **37**, 553 [1913].

[6]) Zusammenstellung der Patentschriften findet sich bei Bräuer D'Ans, Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie [1922] und B. Waeser, Die Luftstickstoffindustrie [1922], S. 484 und Ch. Ztg. **48**, 821 und ff. [1924].

730 ° von Landis[24]),
800 ° „ Baumann[26]), Hartmann[27]),
825 ° „ Lilienroth[20]),
900 ° „ Parson[23]),
995–1025 ° von Perley[22]).

In Großbetrieben arbeitet man meistens bei Temperaturen von 700—900 ° mit einer mittleren Ausbeute von 90—93 % (in Einzelfällen bis 95—96 %).

Tabelle 1.
Versuche verschiedener Autoren.

Nr.	Temp. °	Ausbeute an NO %	NH_3 unzersetzt	Autor und Bemerkungen
1	300	18,0	—	Wehrheim [10]), zitiert nach Neumann und Rose [25]), Pt-Blech; unzersetztes Ammoniak nicht angegeben
2	375	39,9	—	
3	350	28,4	—	
4	400	50,9	—	
5	425	72,5	—	
6	450	80,8	—	
7	350	3,7	—	Meneghini [9]), Pt-Spirale; Luft mit ca. 14 % NH_3; Strömungsgeschwindigkeit nicht angegeben
8	405	7,6	—	
9	430	15,0	—	
10	450	24,7	—	
11	475	37,7	—	
12	515	45,1	—	
13	550	58,2	—	
14	610	64,4	—	
15	680	66,1	—	
16	510	59,6	2,3	Reinders und Cats [8]) 1,7 cm Pt-Asbest; Luft mit 3—5 % NH_3; v = 4 cm/sec.
17	590	79,7	5,7	
18	660	80,8	4.2	
19	357	54,5	—	Wenger und Urfer [19]), Pt-Asbest; 2 Volumen O_2 + 1 Vol. NH_3
20	396	80,1	—	
21	450	91,9	—	
22	533	97,6	—	
23	562	97,7	—	
24	610	91,7	—	
25	350	60,25	17,7	Neumann und Rose [25]), Pt-Drahtnetz mit 3000 Maschen auf 1 qcm, Fläche = 3,32 qcm v = ca. 2,0 cm/sec., Luft mit 9 % Ammoniak
26	400	84,66	3,4	
27	450	93,1	1,1	
28	500	95,73	—	
29	550	92,65	—	
30	625	81,66	—	
31	730	71,86	—	
32	250	13,0	11,4	Zawadzki und Wolmer [30]), Pt-Drahtnetz mit 1000 Maschen, Luft mit 9 % Ammoniak v = 0,18 cm/sec.
33	400	70,9	—	
34	450	70,2	—	
35	500	71,5	—	
36	650	59,8	—	
37	750	13,3	—	
38	250	3,2	47,0	
39	350	10,1	7,4	
40	450	80,9	—	
41	500	84,2	—	v = 1,08 cm/sec
42	550	89,0	—	
43	650	76,4	—	
44	745	59,2	—	
45	850	50,9	—	

Nr.	Temp. °	Ausbeute an NO %	NH_3 unzersetzt	Autor und Bemerkungen
46	400	45,1	—	v = 1,77 cm/sec
47	550	86,6	—	
48	605	91,0	—	
49	650	88,3	—	
50	705	84,9	—	
51	500	88,0	—	v = 2,25 cm/sec
52	550	91,3	—	
53	600	87,5	—	
54	650	93,2	—	
55	700	89,4	—	
56	800	72,6	—	
57	400	71,7	—	v = 3,15 cm/sec
58	460	80,4	—	Luft mit 8 % Ammoniak
59	575	90,5	—	
60	650	90,7	—	
61	725	83,8	—	
62	800	75,1	—	

v = Strömungsgeschwindigkeit (bezogen auf 1 qcm Kontaktfläche und Zimmertemperatur).

Über den Mechanismus der Ammoniakoxydation konnten keine zuverlässigen Aussagen [32]) gemacht werden. Schon seit Ostwald stellten die Verfasser als hauptsächliche und mögliche folgende Umsetzungen fest:

1) $4\,NH_3 + 5\,O_2 = 4\,NO + 6\,H_2O + 215{,}6$ Cal.
2) $2\,NH_3 + 3\,O_2 = 2\,HNO_2 + 2\,H_2O + 153{,}7$ Cal. gel.
3) $NH_3 + 2\,O_2 = HNO_3 + H_2O + 80{,}9$ oder 95,3 Cal.
4) $4\,NH_3 + 3\,O_2 = 2\,N_2 + 6\,H_2O + 302$ Cal.
5) $4\,NH_3 + 7\,O_2 = 4\,NO_2 + 6\,H_2O + 269.5$ Cal.
6) $4\,NH_3 + 6\,NO = 5\,N_2 + 6\,H_2O + 431{,}6$ Cal.
7) $8\,NH_3 + 6\,NO_2 = 7\,N_2 + 12\,H_2O + 662{,}5$ Cal. (Zawadzki).
8) $2\,NH_3 + 5\,NH_2 = 7\,NO_2 + 3\,H_2O + 40$ Cal. (Zawadzki).
9) $2\,NO = N_2 + O_2 + 43{,}1$ Cal.
10) $NH_4NO_2 = N_2 + 2\,H_2O + 718$ Cal. (Neumann u. Rose).
11) $2\,NH_3 = N_2 + 3\,H_2$ (vgl. Reaktion 4).

Jedoch können solche Bruttoformeln wenig Aufklärung über den Reaktionsmechanismus am Kontakt geben, zumal hier noch die komplizierten und verwickelten Prozesse der Kondensation der nitrosen Gase von den Autoren hineingebracht sind. Diese müssen ganz unabhängig von den Prozessen am Kontakte betrachtet werden: man kann aus den nitrosen Gasen je nach der Behandlung zu Endprodukten beliebiger Zusammensetzung kommen. (Z. B. reines Nitrit, Nitrit-Nitratgemische, Salpetersäure, Nitrosylschwefelsäure, NO, N_2O_4.)

Die Mehrzahl der uns bekannten Vorgänge ist nur solchem Bruttoverlauf nach bekannt, und erst die ge-

[32]) Siehe darüber Näheres in Abschnitt 6.

naue und systematische Durcharbeitung in kinetischer Hinsicht kann unter Umständen Aufklärung über den inneren Mechanismus der Reaktion bringen.

In vorliegender Arbeit wird versucht, die katalytische Oxydation des Ammoniaks durch Luft am Platin bei möglichst verschiedenen Temperatur- und Strömungsbedingungen zu verfolgen und die hier gewonnenen Ergebnisse mit dem Verhalten der reinen Komponenten (NO, NH_3, $NO + NH_3$) an derselben Kontaktsubstanz zu vergleichen.

II. Versuchsanordnung.

Über die großen Schwierigkeiten, einen Strom von Luft mit genau bestimmten Ammoniakmengen längere Zeit durch den Kontaktofen zu schicken, ohne daß das Mischungsverhältnis sich ändert, berichten schon Neumann und Rose[25]); die von ihnen und anderen Autoren benutzte Anordnung kann jedoch nicht als befriedigend bezeichnet werden. In vorliegender Arbeit ist durch Anwendung einer großen Stahlflasche, in welche zuerst reines Bombenammoniak (99,9 %) und danach reine und trockene Luft bis zu einem bestimmten Druck hineinkomprimiert wurden, ein konstantes Mischungsverhältnis gesichert. Es ist jedoch nach Schlumberger und Piotrowski[33]) ein Ammoniak-Luft-Gemisch mit 16,5—26,8% Ammoniak (bei 760 mm) explosiv. Wie aus der Fig. 2 ersichtlich ist, kann das hergestellte, vollständig homogene Gasgemisch aus der Stahlflasche[34]) (1) durch ein Rossignol-Ventil aus Stahl[35]) mit beliebigen konstanten Strömungsgeschwindigkeiten entnommen werden; das Gas passiert einen geeichten Strömungsmesser 2 und tritt durch einen Dreiweghahn 4 in den Kontaktofen (O) ein. Das Manometer 3 zeigt den Druck in der Apparatur und kann gleichzeitig zur Dichtigkeitsprüfung des Apparates benutzt werden. Bei anderer Stellung des Dreiweghahns 4 kann das Gasgemisch in das mit einer bestimmten Menge Schwefelsäure beschickte Analysengefäß 6 eine Zeitlang eingeleitet werden; nach der Titration ist die bei einer gewissen Niveaudifferenz des Strömungsmanometers 2 pro Zeiteinheit durchgeströmte Ammoniakmenge ermittelt.

Der Kontaktofen besteht aus einem mit Heizspiralen und Wärmeisolation (Diatomitziegel) umgebenen Quarzrohr (n) (20 mm), in dem sich ein zweites Quarzrohr (m) mit Platinkontaktnetz (k) gut eingeschliffen befindet. Das Netz kann also leicht gereinigt und gewechselt werden. Von der Mitte des Kontaktnetzes durch das doppelwandige Quarzröhrchen (l) (am

---

[33]) Journ. für Gasbeleuchtung **57**, 941 [1915]; Z. f. kompr. u. flüss. Gase **17**, 49 [1915].

[34]) Die Stahlflasche (Volumen $= \backsim$ 40 l) konnte bis 3000 l Gas fassen, ein Vorrat, der für eine große Versuchszahl hinreicht.

[35]) Ventile aus Kupfer oder Messing sind nicht anwendbar; sie werden von Ammoniak-Luft-Gemischen stark angegriffen. Es bilden sich sehr bald voluminöse Kupferoxydammoniakate, die eine völlige Verstopfung der Kanäle hervorrufen.

Ende mit Siegellack abgedichtet) führt ein Platin-Rhodium-Thermoelement, mit dem in üblicher Weise die Temperatur gemessen wird.

Das Kontaktnetz wurde von der Firma Heraeus bezogen, hatte 3000 Maschen auf den Quadratzentimeter und bestand aus 0,04 mm starkem Draht aus „technisch reinem" Platin (mit einer Garantie auf Reinheit von Gold und Silber und

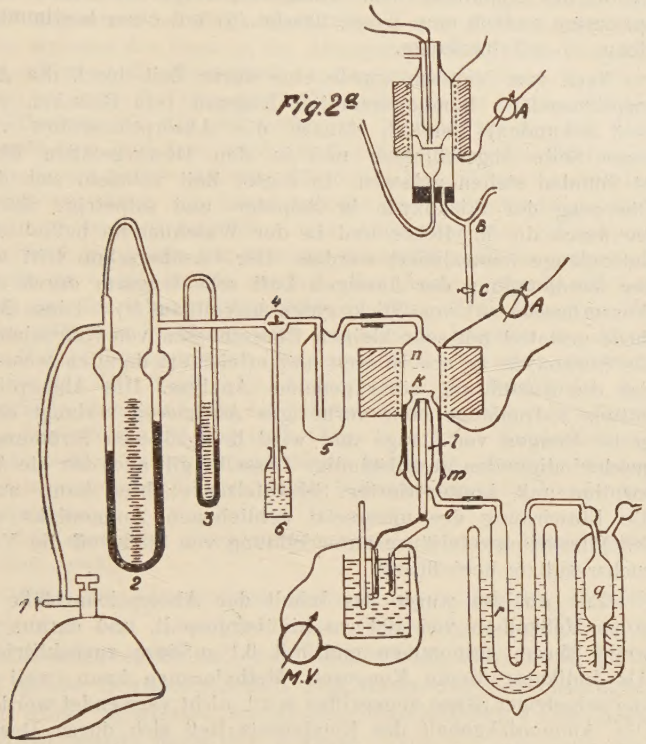


Fig. 2.

mit geringem unter 0,1% Beimengungen von anderen Platinmetallen). Einige interessante Daten über dieses Platinnetz wurden zum Teil nach A. Campbell[36]) berechnet und beziehen sich auf 1 qcm: Gewicht 3,8 mg, Luftzwischenräume 0,59 qcm, wirksame Oberfläche 1,78 qcm; aktive Oberfläche je 1 g Platin 39 qcm. Von Zeit zu Zeit wurde das Netz mit warmer verdünnter Salzsäure und mit reinem Äther oder Benzin gereinigt.

Die elektrisch geheizte Spirale aus Chromnickeldraht dient zur Vorwärmung des Gasgemisches und also zur Regulierung der Temperatur des Kontaktes.

Aus dem Kontaktofen gehen die nitrosen Gase durch das Seitenrohr (o) zum Abzug. Kurz von dem Versuche wurden durch Erwärmung mit einer Gasflamme die kleinen Mengen des

[36]) J. Ind. Eng. Chem. **11**, 468 [1919].

an dem Seitenrohr (o) kondensierten Wassers entfernt und dann schnell die Absorptionsgefäße angeschlossen [37]). Als bestes Absorptionsverfahren erwies sich, die nitrosen Gase zur Abkühlung durch ein langes, 3 mm enges Glasrohr in ein mit flüssiger Luft gekühltes, langes Rohr (r) zu leiten, wo die Stickoxyde sich oxydierten [38]) und (als N_2O_3 und N_2O_4) ausgefroren wurden. Bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten wurde die Apparatur zum Ausfrieren vergrößert. Die Gase passierten endlich eine Wasserflasche (q) mit einer bestimmten Menge $^1/_2$ n-Natronlauge.

Nach dem Versuch wurde eine kurze Zeit durch die Absorptionsgefäße Bombensauerstoff langsam (ein Bläschen pro 2—3 Sekunden) geleitet, danach die Absorptionsröhre von einer Seite abgeschlossen und in den Dewargefäßen über 24 Stunden stehen gelassen. In dieser Zeit vollzieht sich der Übergang der Stickoxyde in Salpeter- und salpetrige Säure, die durch die im Rohre und in der Waschflasche befindliche Natronlauge neutralisiert werden. Der Gasüberschuß tritt mit der Verdampfung der flüssigen Luft sehr langsam durch die Wasserflasche (q) von Stickoxyden befreit aus [39]). Diese Methode gestattet mit sehr kleinen Überschüssen von Natronlauge die Stickoxyde zu absorbieren und erleichtert dadurch wesentlich die Ausführung einer genauen Analyse. Die Absorption mittels Natronlauge ohne vorheriges Ausfrieren verlangt sehr große Mengen von Lauge und wird bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten unvollständig. Dasselbe gilt auch für die Absorption mit konzentrierter Schwefelsäure; hier kann auch die Einwirkung des unzersetzt gebliebenen Ammoniaks auf die Nitrosylschwefelsäure unter Bildung von Stickstoff die Versuchsresultate beeinflussen.

Zur Analyse wurde der Inhalt der Absorptionsgefäße in einen Meßkolben von 100 ccm hinübergespült, und daraus jeweils 25 ccm entnommen und mit 0,1 n-Säure zurücktitriert. Als Indikator diente Kongorot. Methylorange kann, weil es von salpetriger Säure angegriffen wird, nicht verwendet werden. Der Ammoniakgehalt des Kondensats ließ sich durch Destillation in üblicher Weise bestimmen. Die Analysen wurden möglichst unter denselben Bedingungen ausgeführt und durch Blindversuche kontrolliert. Der Stickoxydgehalt ist gleich den

---

[37]) Hähne wurden vermieden, da das sich in ihnen kondensierende Wasser schwer zu entfernen ist. Die Versuchsdauer von 10 Minuten wurde bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten bis auf 25 Minuten ausgedehnt.

[38]) Neue Untersuchungen über die Geschwindigkeit dieser Oxydation für die Luft-Stickoxyd-Gemische bei niedrigen Temperaturen finden sich bei Briner, Pfeiffer und Malet, Journ. de Chim. phys. **20**, 173; **21**, 25.

[39]) Die hauptsächlichen Umsetzungen während Kondensation und Absorption sind folgende:

$$2\,NO + O_2 \rightleftarrows 2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4;\quad NO_2 + NO \rightleftarrows N_2O_3;$$
$$N_2O_4 + H_2O \rightleftarrows HNO_3 + HNO_2;\quad 3\,HNO_2 \rightleftarrows HNO_3 + 2\,NO + H_2O$$

ferner die Neutralisation der Säure durch Lauge.

verbrauchten Molen der Natronlauge vergrößert um die gefundene Molzahl des unzersetzt gebliebenen Ammoniaks.

Aus der Fig. 2 a ist eine Modifikation des Kontaktofens ersichtlich, die eine Absorptionsflüssigkeit dicht (2—3 mm) hinter dem Kontaktnetz den nitrosen Gasen entgegenzuschicken gestattet. Diese Flüssigkeit (meist 5 n-Schwefelsäure) wird einer hochstehenden Vorratsflasche entnommen; sie umspült durch den Trichter (a) den Raum unmittelbar hinter dem Kontakt und fließt zusammen mit den nitrosen Gasen zum Abzweigerohr (b). Hier strömen die Gase in die Absorptionsgefäße oder zum Abzug, während die Flüssigkeit nach unten durch einen Regulierhahn (c) in die Behälter fließt. Es muß gewartet werden (30 bis 60 Minuten) bis sich ein stationärer Zustand im Apparat eingestellt hat. Erst dann wird der Gasstrom durch den Dreiwegehahn in ein großes mit etwa 250 ccm n-Natronlauge beschicktes Gefäß und durch ein Zehnkugelrohr mit Natronlauge geleitet. Um eine bessere Oxydation und Absorption der Stickoxyde, die durch die große Verdünnung erschwert wird, zu erreichen, wurde im Gefäß kräftig gerührt. Zur Analyse wurde die Lösung aus den Absorptionsgefäßen in einen Meßkolben von 750 oder 1000 ccm hinübergespült und danach langsam die durch den Hahn (c) entnommene Flüssigkeit (200—400 ccm) zugesetzt. In einem Teil wurde das Ammoniak durch Destillation bestimmt in einem anderen die Salpetersäure und salpetrige Säure in n-Schwefelsäurelösung nach U l s c h an einer Kupferkathode zu Ammoniak reduziert und dieses bestimmt. Aus den beiden Bestimmungen ergibt sich durch Subtrahierung die Menge der Stickoxyde.

Die speziellen Anordnungen werden an den betreffenden Stellen erwähnt.

Für die kinetischen Betrachtungen ist die Ermittlung der Zeit τ, welche jedes Gasteilchen im Kontaktraume zugebracht hat, von Wichtigkeit. Man stößt dabei auf große Schwierigkeiten und kann die Berechnungen nur unter gewissen Annahmen durchführen. Die Kontaktzeit wurde nach der Formel

$$\tau = \frac{\text{Kontaktraum in ccm}}{\text{Durchströmte Gasvolumen pro Sekunde}} =$$

$$= \frac{\gamma, a \cdot q}{V_0 (1 + 0{,}003665\ t_k)} \text{ Sek. (I) berechnet;}$$

γ = Konstante, die von der Oberfläche des Kontaktes abhängig ist; wurde gleich 1 gesetzt. a = die Tiefe der Kontaktzone wurde gleich dem Drahtdurchmesser des Netzes gesetzt zu 0,004 cm. q = die Kontaktfläche in qcm. V_0 = die pro Sekunde durchströmte Gasmenge bei 0 °, 760 mm. t_k = die mittlere Temperatur des Gases am Kontakte wurde gleich der am Kontaktnetze gemessenen Temperatur angenommen.

Die so berechneten Verweilzeiten haben also mehr relative Bedeutung und geben den absoluten Wert nur der Größenordnung nach an.

III. Verbrennung von Ammoniak.

Bei einem Kontakte von gegebener Beschaffenheit ist der Verbrennungsvorgang von drei Faktoren abhängig: von der Zusammensetzung, der Temperatur und der Strömungsgeschwindigkeit oder Verweilzeit des Gasgemisches am Kontakt. Die meisten Versuche wurden mit ein und demselben sehr trockenen Luft-Ammoniak-Gemisch (mit 8,3 % Ammoniakgehalt) ausgeführt. Man kann nun die Temperatur am Kontakte während des Prozesses konstant halten und die Strömungsgeschwindigkeit variieren. Jedoch ist es in experimenteller Hinsicht bequemer, umgekehrt für die Konstanz der letzteren zu sorgen. Vor und nach den Versuchen wurde stets der Strömungsmesser kontrolliert, d. h. die bei gegebener Quecksilberniveaudifferenz des Strömungsmessers pro Zeiteinheit durchströmende Ammoniakmenge genau festgestellt.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß die Kontaktsubstanz während des Betriebes allmählich ihre Beschaffenheit ändert. Das neu eingespannte glatte Platindrahtnetz setzt sehr schlecht [40]) um, und nur nach einer mehr oder weniger langen Betriebszeit (10—30 Stunden) wird die Stickoxydausbeute allmählich größer und schließlich konstant. In der Tabelle 2 und Fig. 5, 6 und 7 sind die Versuchsergebnisse mit einem konstant arbeitenden Platindrahtnetz aufgezeichnet. Im allgemeinen waren die Versuche bis auf 2—5 % reproduzierbar, abgesehen von den Versuchen bei extremen Bedingungen (z. B. bei sehr niedrigen Temperaturen).

Will man den Verbrennungsprozeß bei einer bestimmten Temperatur durchführen, so muß, um die Wärmeverluste zu kompensieren, das Gasgemisch auf eine Temperatur vorgewärmt werden, entsprechend der Wärmebilanz [41]). Es entsteht also eine Differenz zwischen der Temperatur des Kontaktes und der des eintretenden Gasgemisches. Diese Differenz wächst um so mehr, je größere Mengen pro Zeiteinheit umgesetzt werden und je niedriger die Versuchstemperatur (je kleiner die Ausstrahlung) ist. Deshalb werden bei niedrigen Temperaturen Störungen durch die Bildung einer kalten Zone am äußeren Rande des Kontaktnetzes verursacht, wo-

---

[40]) Die Versuche 94—95 der Tabelle 2 sind am neugespannten glatten Platindrahtnetz ausgeführt und zeigen bedeutend schlechtere Ausbeute an Stickoxyd im Vergleich mit eingearbeitetem Kontaktnetz.

[41]) Bei jeder Versuchsbedingung kann man eine bestimmte Wärmetönung beobachten; jedoch muß hier auf eine Wiedergabe des betreffenden großen Beobachtungsmaterials wegen der schwer eliminierbaren Ausstrahlungsverluste verzichtet werden.

Tabelle 2.

Gasgemisch: 8,3 % NH_3 + 91,7 % Luft (trocken).
Kontakt: Platindrahtnetz mit 3000 Maschen auf 1 qcm und Fläche von 1,2 qcm.
v_0 = Strömungsgeschwindigkeit in cm/sec (bezogen auf 1 qcm des Kontaktes; bei Zimmertemperatur).
Z = Zeit des Kontaktes, in 10^{-4} sec, berechnet nach der Formel I.
NH_3 angewandt = die in 10 Minuten durchströmten Millimole Ammoniak.
NO, NH_3, N_2 = gefundene Mengen in Prozent des angewandten NH_3.
T° C = Temperatur des Kontaktes.

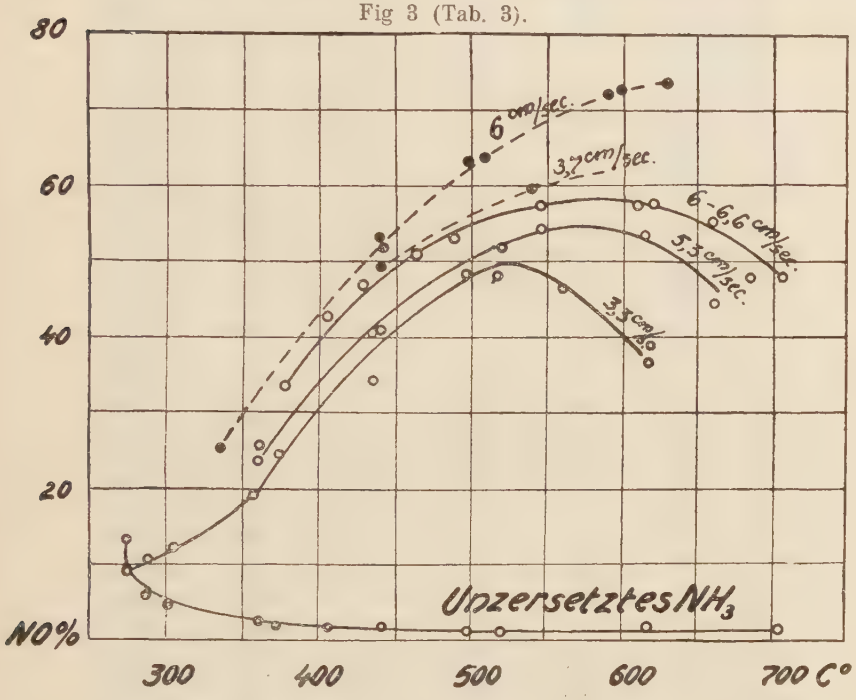
Nr.	Temp. °	HN_3 angew.	Gefunden in % NO	NH_3	N_2	v_0 cm/sec	Z 10^{-4} sec
1	310	0,48	3,0	0,5	96,5	0,18	104,5
2	405	0,48	6,0	0,1	93,9	0,18	89,8
3	447	0,48	7,4	0,1	92,5	0,18	84,6
4	528	0,48	24,1	Spur	75,9	0,18	76,0
5	600	0,45	36,5	„	63,5	0,17	74,4
6	640	0.45	35,2	„	64,8	0,17	71,2
7	691	0,45	26,6	„	73,4	0,17	67,4
8	740	0,45	6,1	„	93,9	0,17	64,1
9	800	0,45	1,3	„	98,7	0,17	60,6
10	378	1,13	9,0	0,25	90,7	0,42	39,7
11	415	1,13	10,6	0,2	89,2	0,42	37,6
12	489	1,24	28,0	0,1	71,9	0,46	31,0
13	498	1,13	28,5	Spur	71,5	0,42	32,8
14	557	1,13	47,1	„	52,9	0,42	31,2
15	628	1,13	61,8	„	38,2	0,42	28,7
16	647	1,19	64,6	„	35,4	0,44	26,5
17	729	1,13	32,5	„	67,5	0,42	25,8
18	760	1,13	18,3	„	81,7	0,42	27,0
19	809	1,13	4,1	„	95,9	0,42	23,9
20	321	2,82	8,2	(35,3)	(56,5)	1,05	17,5
21	348	2,80	9,9	(18,4)	(71,7)	1,05	16,8
22	412	2,71	15,4	1,0	83,6	1,01	15,8
23	448	2,91	27,0	0,5	72,5	1,09	13,0
24	534	2,71	48,3	0,4	51,5	1,01	13,4
25	588	3,0	64,3	0,2	35,5	1,12	11,3
26	660	2,31	73,3	Spur	26,7	0,86	13,6
27	670	2,31	73,5	„	26,5	0,86	13,5
28	671	3,0	75,6	„	24,2	1,12	10,3
29	690	2,0	68,0	„	32,0	0,75	15,2
30	703	3,05	67,3	„	32,7	1,14	9,8
31	760	2,6	38,5	„	61,5	0,97	10,9
32	820	2,6	13,2	„	86,8	0,97	10,6
33	479	3,23	32,7	0,3	67,0	1,14	12,8
34	661	3,31	78,3	0,2	21,6	1,24	9,46
35	714	3,80	72,0	Spur	28,0	1,42	7,80
36	666	4,69	81,8	„	18,1	1,75	6,64
37	676	4,33	75,8	„	24,1	1,62	7,12
38	698	4,68	77,2	„	22,8	1,72	6,55
39	342	5,05	5,0	3,9	91,1	1,89	9,42
40	412	5,05	14,5	0,7	84,8	1,89	8,45
41	492	5,46	34,1	0,3	65,4	2,05	6,97
42	495	5,22	32,5	0,1	67,4	1,95	7,29
43	565	5,31	52,8	0,1	47,1	1,98	6,57

Nr.	Temp. °	NH_3 angew.	Gefunden in % NO	NH_3	N_2	v_0 cm/sec	Z 10^{-4} sec
44	670	5,4	78,0	Spur	26,0	2,02	5,71
45	673	5,6	84,0	„	12,0	2,09	5,52
46	836	5,1	16,1	„	93,9	1,90	5,17
47	797	4,43	42,5	„	57,5	1,66	6,17
48	587	7,1	60,0	0,15	39,9	2,65	4,79
49	661	7,0	81,6	0,1	18,3	2,61	4,47
50	661	7,4	80,3	0,2	19,5	4,23	4,23
51	705	7,0	85,0	Spur	15,0	2,61	4,27
52	750	7,0	83,0	„	17,0	2,61	4,08
53	832	7,1	36,0	„	64,0	2,64	3,73
54	860	7,1	22,7	„	77,3	2,64	3,63
55	728	7,88	84,6	„	15,4	2,94	3,71
56	760	8,0	84,4	„	15,6	2,99	3,54
57	776	8,1	64,8	„	35,2	3,03	4,82
58	896	8,7	15,33	„	84,6	3,25	2,87
59	496	8,36	30,0	0,3	69,7	3,12	4,55
60	400	10,2	7,0	0,7	91,4	3,81	4,26
61	466	10,4	24,0	0,4	75,6	3,87	3,82
62	526	10,5	38,0	0,4	61,6	3,91	3,49
63	517	10,7	35,7	0,5	64,8	4,00	3,46
64	663	9,83	79,5	0,1	20,4	3,67	3,18
65	673	10,4	76,8	Spur	23,2	3,88	2,97
66	736	10,26	86,8	„	13,2	3,83	2,82
67	761	11,4	90,4	„	9,6	4,26	2,48
68	785	11,0	92,0	„	9,1	4,11	2,51
69	848	11,7	62,1	„	37,9	4,37	3,23
70	923	11,0	10,1	„	89,9	4,11	2,22
71	335	13,0	5,0	(31,5)	64,5	4,85	3,70
72	380	13,0	8,5	(13,5)	78,0	4,85	3,44
73	440	13,0	15,0	2,0	83,0	4,85	3,15
74	491	12,14	26,7	0,6	72,7	4,54	3,15
75	405	12,24	11,0	0,2	88,8	4,57	3,52
76	453	12,2	18,0	0,2	71,8	4,56	3,38
77	587	12,15	55,6	0,3	44,1	4,54	2,80
78	665	13,5	76,5	Spur	23,4	5,04	2,31
79	735	13,0	87,6	„	12,4	4,85	2,23
80	785	11,4	92,0	„	8,0	4,26	2,42
81	890	12,8	34,8	„	65,2	4,78	1,96
82	933	16,0	45,5	Spur	54,5	5,98	1,51
83	957	18,36	39,6	„	60,4	6,86	1,22
84	554	24,5	50,0	0,2	49,8	8,76	1,51
85	630	24,5	66,9	0,1	33,0	8,76	1,38
86	628	27,7	67,5	0,2	32,3	9,95	1,22
87	733	28,1	82,0	Spur	18,0	10,01	1,08
88	865	24,6	90,0	„	10,0	8,79	1,10
89	871	24,6	88,0	„	12,0	8,79	1,09
90	940	24,6	90,5	„	9,5	8,79	1,02
91	666	36,0	75,0	„	25,0	13,44	0,86
92	960	38,4	89,0	„	11,0	14,34	0,62
93	985	47,9	85,6	„	14,4	18,0	0,48
94[42])	595	10,6	49,9	„	50,1	3,97	3,17
95	682	10,9	59,8	„	40,2	4,06	2,82

[42]) Neugespanntes Kontaktnetz; vgl. mit Versuchen 62—65.

durch eine mehr oder weniger beträchtliche Menge des Ammoniaks dem Prozesse verloren geht. Schließlich kommt bei sehr großen Temperaturdifferenzen (niedrigen Versuchstemperaturen) der Prozeß zum Stillstand. Diese Umstände müssen besonders beachtet werden bei der Schätzung und Deutung der Werte von unzersetzt gebliebenem Ammoniak. Bei Temperaturen von etwa 400° und niedriger muß ein immer größerer Betrag dem

Fig 3 (Tab. 3).



aus der kalten Kontaktzone stammenden Ammoniak zugeschrieben werden, und man kommt zum Ergebnis, daß bei niedrigen Temperaturen am arbeitenden Teile des Kontaktes der größte Teil des Ammoniaks zu Stickstoff verbrannt wird. Dieses ist noch mehr ersichtlich aus den Versuchen mit dem in der Fig 2a dargestellten und oben beschriebenen Kontaktofen. Obgleich eine 5 n-Schwefelsäure dicht (2—3 mm) vor dem Kontakte vorüberströmte, und das an dem Kontakte unzerstört gebliebene Ammoniak durch Absorption vor einer möglichen weiteren Zerstörung bewahrte, ist die Menge des Ammoniaks nicht wesentlich gesteigert. In der Tabelle 3 (Versuche 1—17) Fig. 3 angegebene Versuchsergebnisse sind den ersten Vorversuchen dieser Arbeit entnommen und waren im Apparate aus rohem Quarz durchgeführt. Es zeigte sich eine stetige Verschlechterung der Ausbeuten, die soge-

Tabelle 3.

Kontaktapparat nach Fig. 2 a; Kontaktfläche 1,15 qcm Luft + 8,25% NH_5. Bezeichnungen wie in Tabelle 2.

Nr.	Temp. ϑ	NH_3 angew.	Ausbeute in % NO	NH	N_2	v_0 cm/sec.
1	336	16,1	24,0	6,2	69,8	6,0
2	338	15,8	26,0	5,0	69,0	5,95
3	340	15,6	27,0	5,8	67,2	5,86
4	438	15,4	54,0	2,4	43,6	5,78
5	446	15,6	52,0	2,4	45,6	5,86
6	439	16,3	53,5	2,0	30,2	6,1
7	502	15,3	63,8	1,2	35,0	5,74
8	511	15,5	64,2	1,4	34,4	5,82
9	513	15,6	64,9	1,0	34,1	5,86
10	590	16,7	72,0	1,0	27,0	6,26
11	598	15,3	74,0	1,3	24,7	5,74
12	630	15,6	74,5	1,1	24,4	5,86
13	636	16,7	72,0	1,3	26,7	6,26
14	440	9,7	48,8	2,2	49,0	3,64
15	442	10,0	49,5	2,0	48,5	3,75
16	538	9,8	60,5	1,0	38,5	3,68
17	540	10,1	59,0	1,1	39,9	3,79
18	278	8,9	10,2	14,0	75,8	3,33
19	291	8,9	11,2	6,0	82,8	3,33
20	303	8,6	12,4	5,1	82,4	3,22
21	306	8,9	12,8	5,3	81,9	3,33
22	304	8,45	13,0	5,8	81,2	3,17
23	363	8,9	18,7	2,5	78,8	3,33
24	373	8,7	25,0	2,0	73,0	3,26
25	411	8,45	34,5	2,4	63,1	3,17
26	446	8,7	41,0	1,6	57,4	3,25
27	496	9,0	49,0	1,5	49,5	3,37
28	521	8,7	48,4	1,5	50,1	3,26
29	520	8,7	52,0	1,4	46,6	3,26
30	563	9,0	47,0	1,5	51,5	3,37
31	618	9,0	37,0	1,9	61,1	3,37
32	620	8,7	39,0	1,8	59,2	3,26
33	620	9,0	37,0	2,1	60,9	3,37
34	362	14,0	24,3	3,2	72,5	5,25
35	362	14,0	26,2	3,0	70,8	5,25
36	440	14,2	40,8	2,2	57,0	5,33
37	549	14,3	55,0	1,6	43,4	5,36
38	620	14,3	54,1	1,7	44,2	5,36
39	664	14,4	45,0	2,1	52,9	5,40
40	380	15,8	33,7	2,8	63,5	5,93
41	407	16,0	43,0	2,4	54,6	6,00
42	429	15,7	47,0	2,0	51,0	5,90
43	466	16,2	52,0	1,7	46,3	6,07
44	490	17,3	53,5	1,7	44,8	6,50
45	547	17,6	58,0	1,5	40,5	6,60
46	547	17,6	57,0	1,4	41,6	6,60
47	623	17,8	58,2	1,8	40,0	6,67
48	614	17,8	58,4	1,9	39,7	6,67
49	686	17,4	49,0	2,3	48,7	6,54
50	663	20,0	56,0	2,2	41,8	7,50
51	710	22,0	48,8	2,3	48,9	8,25

nannte Vergiftung des Platinkontaktes. Es wurde jedoch noch eine Anzahl von Versuchen (18—51) mit diesem

schlecht umsetzenden Kontakte angestellt. Auch hier tritt sehr einwandfrei bei niedrigen Temperaturen des Kontaktes die große Stickstoffbildung und kleine Mengen des unzersetzt gebliebenen Ammoniaks hervor [43]).

Das plötzliche Auftreten der beträchtlichen Mengen des unzersetzten Ammoniaks kurz vor dem Stillstand des Verbrennungsprozesses (Bildung der kalten Zone am Kontakt) kann man bei vielen Untersuchungen finden [z. B. Tabelle 1 Versuche 32, 38, 39 von Zawadzki und Wolmer [30])]. Es ist jedoch durchaus nicht richtig, diesen ganzen Ammoniakbetrag in die Zustandsdiagramme einzuführen, wie es Neumann und Rose [25]) getan haben.

In beiden Apparaten konnten nicht die guten Ausbeuten an Stickoxyd erzielt werden, wie z. B. von Kaiser [11]) (über 100 %) und Andersen [17]); die letzteren müssen mehr der fehlerhaften Analyse zugeschrieben werden. Da man im allgemeinen bei der Analyse mit geringen Substanzmengen operierte und die Menge des während des Versuches durchströmten Ammoniaks bei den schwankenden Bedingungen nicht exakt feststellen konnte, so führten die Berechnungen leicht zu allzu hohen Resultaten. Es muß vielleicht angenommen werden, daß bei Apparaten mit kleineren Kontaktdimensionen und kürzeren Betriebszeiten nur etwas geringere Ausbeuten erzielt werden können als mit größeren Apparaten im Dauerbetriebe, wo die Arbeitsbedingungen tagelang konstant gehalten werden. Ferner ist zu bemerken, daß bei niedrigen Temperaturen (unter 350°) die auch bei zu großen Strömungsgeschwindigkeiten (über 14 cm/sec) auftretenden Störungen den Bereich der Messungen auf einen Temperaturintervall von 320—1000° beschränkten.

Sehr interessant ist es festzustellen, bei welcher niedrigsten Kontakttemperatur der Ammoniakverbrennungsprozeß noch geleitet werden kann. Bei Luftammoniakgemischen beginnt je nach den Versuchsbedingungen und der Kontaktbeschaffenheit die Reaktion erst bei 270—300°, was durch schnelles Ansteigen der Kontakttemperatur auf 100° und mehr bemerkbar wird. Dagegen kann das Gasgemisch schon bei 260° stundenlang durchgeschickt werden ohne die Reaktion hervorzurufen. Einmal eingeleitet kann die Reaktion durch sehr langsame Erniedrigung der Ofentemperatur auch bis zu Temperaturen etwas niedriger als die Zündungstemperatur geführt werden. Bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten und Luftgemischen mit 9% Ammoniak konnte eine Viertelstunde lang die Reaktion bei 240—250° beobachtet

---

[43]) Die Ammoniakkurve zeigt bei hohen Temperaturen nach Erreichung eines Minimums einen kleinen Aufstieg; da bei Versuchen mit anderen Apparaten bei hohen Temperaturen stets nur Spuren von Ammoniak festgestellt werden konnten, muß dieser Befund einem Defekt des Rohquarzapparates zugeschrieben werden.

Tabelle 4.

Ammoniakzerfall am Platin; Kontaktfläche 1,15 qcm.
Schlecht umsetzender Kontakt.

Nr.	Temp. °	NH_3 angew. m-Mole	ccm	Zerfall %	v_0 cm/sec
1	482	68,7	1540,0	0,2	2,20
2	516	36,5	818,0	0,16	1,17
3	517	16,8	376,0	0,3	0,54
4	580	17,3	387,7	1,53	0,55
5	581	17,3	387,7	1,6	0,55
6	631	17,7	396,7	6,5	0,57
7	662	18,7	419,1	12,1	0,60
8	661	18,7	419,1	11,3	0,60
9	701	19,5	437,0	22,9	0,62
10	710	19,5	437,0	25,4	0,62
11	754	19,75	442,6	46,2	0,63
12	756	19,75	442,6	47,0	0,63
13	770	19,75	442,6	55,0	0,63
14	782	19,75	442,6	65,4	0,63
15	784	19,6	439,0	66,3	0,63
16	804	19,6	439,0	76,0	0,63
17	809	20,0	448,2	77,6	0,64
18	845	20,0	448,2	90,2	0,64
19	851	19,75	442,6	91,7	0,63
20	850	19,6	439,0	89,1	0,63
21	599	36,5	818,0	2,8	1,17
22	598	36,8	825,0	2,6	1,18
23	599	36,8	825,0	2,7	1,18
24	650	36,8	825,0	9,6	1,18
25	650	37,2	833,7	9,6	1,19
26	726	37,3	836,0	30,0	1,19
27	727	37,3	836,0	30,6	1,19
28	771	37,3	836,0	50,9	1,19
29	771	37,5	840,4	50,6	1,20
30	801	37,5	840,4	61,0	1,20
31	802	38,0	851,5	62,1	1,22
32	820	38,1	853,8	66,4	1,22
33	846	38,3	858,3	76,0	1,20
34	851	38,4	860,5	78,5	1,23
35	880	38,5	862,7	84,5	1,23
36	880	38,5	862,7	84,8	1,23
37	882	38,5	862,7	85,4	1,23
38	612	68,0	1524,0	2,0	2,19
39	613	68,0	1524,0	2,1	2.19
40	670	68,0	1524,0	11,7	2,19
41	670	68,6	1537,0	11,7	2,20
42	748	70,3	1576,0	39,2	2,25
43	749	70,3	1576,0	38,7	2,25
44	749	70,0	1569,0	39,0	2,24
45	816,5	70,8	1587,0	62,5	2,27
46	817	70,8	1587,0	62,5	2,27
47	817,5	71,0	1591,0	64,0	2,27
48	880	71,0	1591,0	81,0	2,27
49	880	71,3	1598,0	78,4	2,28

denselben Bedingungen, wie bei der Ammoniakverbrennung unternommen. Das unzersetzt gebliebene

Ammoniak wurde in verdünnter Schwefelsäure absorbiert und der nach der Gleichung

$$2\,NH_3 = N_2 + 3\,H_2 \qquad (II)$$

gebildete Stickstoff und Wasserstoff über Wasser aufgefangen und gemessen. Einem Volumen des zersetzten Ammoniaks entsprechen zwei Volumina der Zersetzungsprodukte (reduziert auf 0°, 760 mm und Trockenheit).

Obgleich ein und dieselbe Platinnetzart verwendet war, war die Wirksamkeit des Katalysators sehr verschieden und veränderlich mit der Beschaffenheit der Kontaktoberfläche. Die von den Oxydationsversuchen stammenden Kontaktnetze, die mit einer schlechten Stickoxydausbeute arbeiteten, ergaben eine hohe Ammoniakzersetzung (Tabelle 4 und 5). Anfangs zeigte hier die Zersetzungsgeschwindigkeit eine stark fallende Tendenz. Bei den weniger oder nicht benutzten Kontakten war der Dissoziationsgrad bedeutend geringer und zeigte ein schwaches Ansteigen.

Tabelle 5.

Ammoniakzerfall am Platin; Kontakt: Platinnetz nach den Oxydationsversuchen der Tabelle 2.

Nr.	Temp. °	NH_3 angew. m-Mole	NH_3 angew. ccm	Zerfall %	v_0 cm/sec
1	481	30,3	679	0,016	0,97
2	557	30,3	679	0,03	0,97
3	679	30,3	679	0,33	0,97
4	697	27,3	612	1,55	0,87
5	734	27,3	612	3,8	0,87
6	768	27,0	605	8,76	0,86
7	799	26,8	601	16,7	0,86
8	818	25,8	561	23,2	0,80

Nach einer vorgenommenen Reinigung des Kontaktnetzes mit verdünnter Salzsäure und schwachem Glühen fiel der Dissoziationsgrad um das 7fache:

9	735	27,2	610	0,5	0,87
10	769	27,2	610	1,35	0,87

Die Wirksamkeit des Kontaktes zeigte weiter eine fallende Tendenz: der Zersetzungsgrad verminderte sich bei 835° und 610 ccm pro 10 Minuten im Laufe von zwei Stunden von 4,4% auf 3,1%.

Tabelle 6.

Wenig gebrauchtes Platinnetz; Kontaktfläche 1,2 qcm.

Nr.	Temp. °	NH_3 angew. m-Mole	NH_3 angew. ccm	v_0 cm/sec	gefunden $N_2 + 3\,H_2$	Zerfall %	Z 10^{-4} sec
1	830	8,7	195	0,25	26,8	6,90	38,2
2	829	30,6	674	0,96	26,9	2,00	10,2
3	830	46,8	1050	1,5	26,3	1,25	6,4
4	831	52,2	1190	1,7	26,4	1,11	5,8
5	830	101,4	2270	3,2	25,8	0,57	3,1

Nur nach tagelangen Arbeiten konnte eine ziemlich dauernd konstante Wirksamkeit des Kontaktes erreicht werden (Tabelle 6 und 7; Reproduzierbarkeit bis 1—3 %). Jedoch müssen auch hier alle Versuche in Serien eingeteilt werden, bei denen durch Kontrollversuche die Konstanz bestätigt war.

Tabelle 7.

Ammoniakzerfall am Platin; Kontaktfläche 2,3 qcm.

Nr.	Temp. °	NH_3 angew. m-Mole	ccm	v_0 cm/sec	Zerfall %	Z 10^{-4} sec
1	684	7,8	175	0,13	13,1	86,0
2	684	18,0	403	0,29	6,7	38,0
3	685	20,7	464	0,34	6,05	33,0
4	686	61,0	1165	0,84	2,45	13,5
5	685	55,2	1235	0,88	2,15	13.0
6	685	150,0	3360	2,4	0,7	4,3
7	832	7,8	175	0.13	55,0	60,8
8	831	18,0	403	0,29	46,3	27,3
9	831	50,4	1130	0,81	38,2	10,0
10	831	127,2	2850	2,03	23,3	43,8
11	919	9,0	201,7	0,14	88,0	45,8
12	918	20,4	457	0 33	84,5	20,0
13	918	37,2	834	0,60	81,0	11,0
14	918	51,3	1150	0,83	74,7	8,2
15	918	78,0	1748	1,25	69,0	5,4
16	918	156,0	3500	2,50	53,0	2,9
17	1027	9,0	201,7	0,14	96,1	42,0
18	1028	20,1	450,5	0,33	95,2	17,8
19	1028	20,7	464	0,34	95,0	17,5
20	1028	37,2	834	0,60	93,0	9,8
21	1027	51,3	1150	0,83	91,8	7,1
22	1028	51,4	1170	0,84	91,4	7,0
23	1026	153,6	3442	2,48	88,0	2,4
24	1173	9,0	201,7	0,14	99,9	37,8
25	1173	20,7	464,0	0,34	99,9	15,5
26	1172	37,5	840,3	0,60	99,9	8,8
27	1173	50,5	1132	0 82	99,8	6,5
28	1173	72,0	1614	1,15	99,8	5,8

Die Geschwindigkeitsgleichung der (nichtumkehrbaren) katalytischen Reaktionen, bezogen auf relative Konzentrationen, lautet:

$$\frac{dx'}{dt} = (K_1 + K_2 b)\, a^n - (1 - x')^n \qquad \text{(III)}$$

wo a = Anfangskonzentration, $x' = \frac{x}{a}$ = Dissoziationsgrad, b = eine Funktion des betreffenden Katalysators, K_1 = Eigengeschwindigkeitskonstante der katalytisch beeinflußten Reaktion (ist bei niedrigen Temperaturen sehr klein gegenüber $K_2 b$) bedeuten.

Nun zeigen die Versuchsergebnisse, daß bei Ammoniakzerfall ein sehr komplizierter Vorgang vorliegt, der

mit der Beschaffenheit des Kontaktes, die besonders auf den Faktor K_2b Einfluß hat, und dem Verweilen des Ammoniaks am Kontakte sehr veränderlich ist. Man

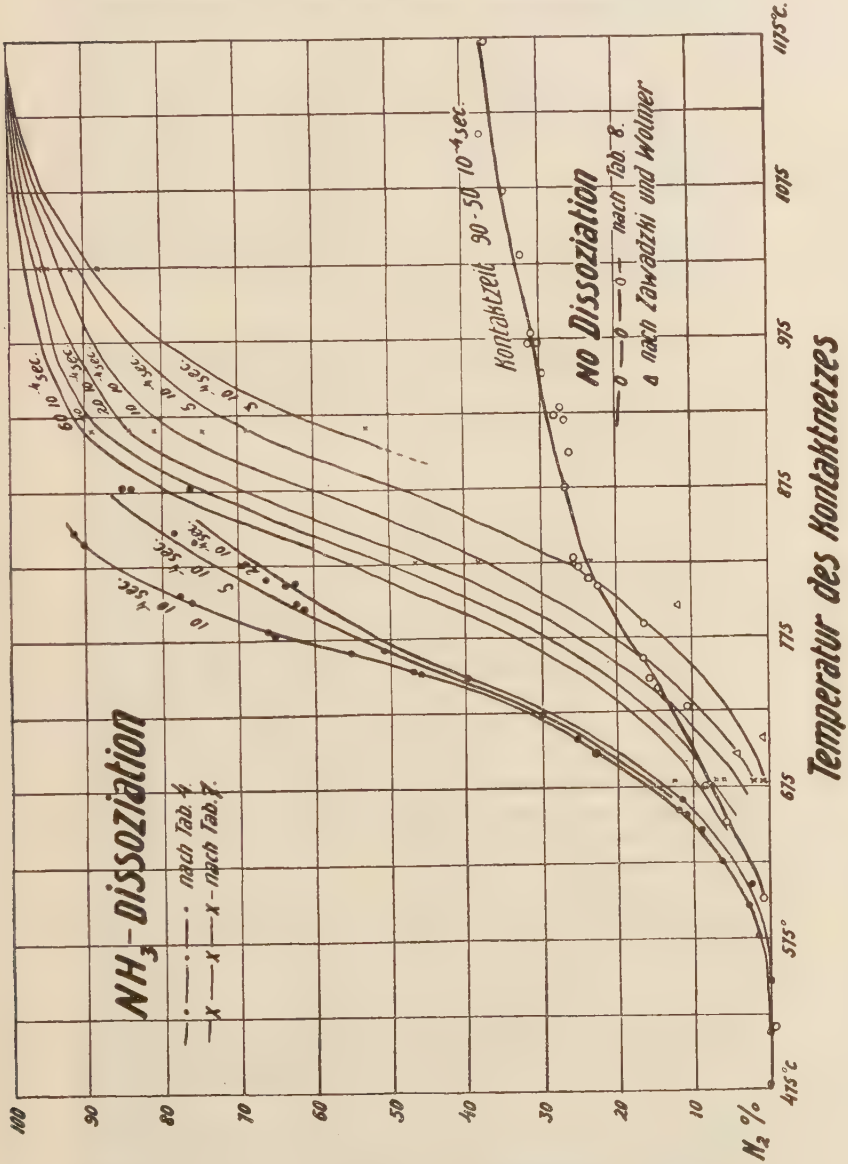


Fig. 4.

muß bei den Versuchen mit strömenden Gasen annehmen, daß die Dissoziationsprodukte (Stickstoff, Wasserstoff) den zum Kontakte kommenden reinen Ammoniak entgegendiffundieren; dadurch wird, besonders bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten, die gleich-

mäßige Abnahme der Ammoniakkonzentration wesentlich gestört, was die strenge Anwendung und Integration der Gleichung (III) nicht gestattet. Alle Versuche, die Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten in eine Formel zu fassen, führten nicht zum Ziel.

Die eben meßbare Stickstoffbildung konnte schon unter 480° (Tabelle 4, Vers. 1; Tabelle 5, Vers. 1) beobachtet werden; zwischen 650° und 900° zeigte sich ein schnelles Steigen des Dissoziationsgrades, wie aus Fig. 4 ersichtlich ist. Die Abhängigkeit der Ammoniakzersetzung von der Verweilzeit am Kontakte ist in der Fig. 6 veranschaulicht. Die Kurven werden in Abschnitt 6 mit denen der Ammoniakoxydation verglichen.

V. Stickoxyd und Stickoxydammoniakgemische am Platin.

Jellinek[54]) hat festgestellt, daß Stickoxyd entgegen der früheren Anschauung noch bei Temperaturen weit unter 1200° in meßbaren Zeiten sich zersetzt (bei 627° und 1 Atm. zerfällt NO in 123 Stunden zur Hälfte), und daß Platin stark katalytisch auf diesen Vorgang wirkt. Ferner haben Zawadski und Wolner[30]) vier Versuche angestellt, in welchen eine gewisse Menge Stickoxyd in langsamem Strom durch erhitztes Platinnetz (3,51 qcm) geschickt wurde, das unzersetzte Stickoxyd in konzentrierter Schwefelsäure aufgefangen und im Nitrometer bestimmt wurde. Mit Strömungsgeschwindigkeiten von 1 l Stickoxyd pro Stunde wurden bei 600° — 1,1 %, 700° — 4,3 % und 800° — 12,2 % des Stickoxydes als zerfallen gefunden; bei 6 l Stickoxyd pro Stunde und 710° — 1,2 %. Der kaum merkliche Zerfall konnte von ihnen schon bei 550° beobachtet werden, nach Guye und Schneider[55]) bei 575°.

In vorliegender Arbeit wurde der Stickstoffzerfall am Kontaktnetze aus Platin-Platindraht nochmals studiert, wobei der im Sinne der Gleichung

$$2\,NO = N_2 + O_2 + 43{,}1\ \text{Cal.} \qquad \text{(IV)}$$

gebildete Stickstoff nach der Ausfrierung der übrigen Gase[56]) gemessen wurde. Es wurde ganz wie bei den früher in den Abschnitten II—IV beschriebenen Versuchen verfahren, mit dem

[54]) Jellinek, Z. anorg. Ch. 49, 229 [1906]; 50, 100 (1907).

[55]) Guye u. Schneider, Helvetica Chim. acta 1918, 33.

[56]) Der Sauerstoff vereinigt sich mit dem unzersetzt gebliebenen Stickoxyd und wird als NO_2, N_2O_3 ebenfalls ausgefroren; bis zum Zersetzungsgrad des Stickoxyds von 40 % konnten keine meßbaren Mengen Sauerstoff in dem aufgefangenen Stickstoff festgestellt werden.

Unterschiede, daß die Waschflasche zum Auffangen des Restes von Stickoxyd mit Ferrosulfatlösung beschickt wurde, und bei der Ausfrierung besondere Maßregeln eingehalten wurden. Das Ausfriergefäß (Kugel von etwa 25 ccm Inhalt) muß stets ganz in der flüssigen Luft eingetaucht bleiben und deren Niveau auf einer konstanten Höhe gehalten werden. Sonst entstehen im Gefäß Temperaturschwankungen und dadurch Änderungen des Gasinhalts; welche die Meßergebnisse beeinflussen würden. Es muß immer eine gewisse Zeit ($^1/_2$ bis 1 Stunde) verlaufen, bis im ganzen Versuchsapparat (am Kontakte, im Ausfriergefäß usw.) ein stationärer Zustand sich einstellte, was man an der Konstanz der pro Zeiteinheit aufgefangenen Mengen von Stickstoff erkennen kann. Deshalb sind für die Versuche größere Mengen von Stickoxyd notwendig.

Tabelle 8.

Zerfall von Stickoxyd am Platin. Kontaktfläche 2,3 qcm.

Nr.	Temp. °	NO ccm angew.	v_0 cm/sec	$Z\,10^{-4}$ sec	Zerfall %
1	520	120	0,085	160,0	0,3
2	550	200	0,145	91,5	0,3
3	604	202	0,146	85	1,1
4	656	204	0,148	79	6,2
5	678	196	0,142	81	8,8
6	731	470	0,340	32	10,8
7	745	270	0,195	56	14,8
8	750	200	0,145	74	16,1
9	765	200	0,145	73	16,4
10	787	320	0,232	44	16,3
11	811	296	0,214	49	23,2
12	814	300	0,217	46	24,3
13	825	220	0,160	62,5	24,8
14	828	210	0,152	64,0	25,2
15	880	196	0,142	66	27,2
16	903	210	0,152	61	26
17	923	260	0,188	48	27,2
18	925	210	0,152	59	28,0
19	930	260	0,188	48	27,6
20	957	220	0,160	55	30,1
21	975	226	0,164	54	31,6
22	976	202	0,146	60	30,5
23	983	200	0,145	60	31,3
24	1028	226	0,164	51	31,6
25	1035	196	0,142	59	32,3
26	1078	200	0,145	56	35,1
27	1113	200	0,145	50	38,1
28	1188	202	0,146	48	36,8

Das Stickoxyd wurde in der üblichen Weise dargestellt, durch Waschflaschen mit Natronlauge und Schwefelsäure durchgeschickt, endlich durch Ausfrieren mittels flüssiger Luft und nachheriger Destillation gereinigt und im Glasgasometer über Kochsalzlösung aufgefangen. Da die Versuche größere Mengen von Stickoxyd verlangten, konnte die schwierige und kostspielige Reinigung nur bis auf 0,25—0,5 % ausgeführt werden; deshalb mußte immer vor und nach den Versuchen ein blinder

Versuch am kalten Kontakte ausgeführt werden, dessen Resultate von den übrigen Versuchsergebnissen subtrahiert wurden. Das Stickoxyd wurde für die Versuche, ohne getrocknet zu werden, aus dem Gasometer in konstantem Strome entnommen.

Die kaum merkliche Dissoziation konnte schon bei 520° festgestellt werden (es wurde hier sehr reines Stickoxyd verwendet); der weitere Verlauf der Dissoziation ist aus Tab. 8, Fig. 4 ersichtlich. Der Vorgang ist sehr von der Verweilzeit am Kontakte und dessen Beschaffenheit abhängig, was auch aus den Versuchen von Zawadzki und Wolmer[30]) und aus der Streuung der Ergebnisse folgt.

Nach den oben erwähnten Daten besitzt Stickoxyd wie Ammoniak am Platin schon unter 500° eine eben meßbare Neigung zur Dissoziation. Treffen sich diese Substanzen am Kontakte, so findet eine Verbrennung statt; dabei wird der Zersetzungsgrad beider Stoffe erhöht, was aus den in Tabelle 9 zusammengestellten Versuchen ersichtlich ist. Es wurde verfahren ganz wie bei Versuchen über Zersetzung des reinen Stickoxyds mit dem Unterschied, daß vor den Ausfrierungsgefäßen eine Waschflasche mit verdünnter Schwefelsäure vorgeschaltet und so das unzersetzt gebliebene Ammoniak absorbiert wurde. Der Zersetzungsgrad (in Prozenten) konnte aus der gemessenen Stickstoffmenge nach der Formel

$$4\,NH_3 + 6\,NO = 5\,N_2 + 6\,H_2O + 431\ \text{Cal.} \qquad \text{(VI)}$$

berechnet werden. Wasserstoff ließ sich nur bei Versuchen 16—18, bei welchen fast das gesamte (98,5%) Stickoxyd als zersetzt gefunden wurde, feststellen und wurde bei den Berechnungen in Betracht gezogen. Die in Fig. 6 aufgezeichneten Isothermen lassen sich nicht ohne weiteres mit den Isothermen der Ammoniakdissoziation (nach Tabelle 7) vergleichen: die Wirksamkeit der Katalysatoren in beiden Versuchsreihen war verschieden (vgl. Versuch 19, Tabelle 9 mit dem Versuch 6, Tabelle 7).

Die große positive Wärmetönung der Reaktion 6 gibt die Möglichkeit, ihren Verlauf durch Messungen der Temperatursteigerung am Kontakte zu verfolgen. Beim Durchschicken von 2500 ccm Ammoniak und 650 ccm Stickoxyd in 10 Minuten wurde der Beginn der Reaktion (Zündungstemperatur) bei 460° beobachtet[57]) (hier stieg die Temperatur um 4°); ersetzt man das Stickoxyd durch Stickoxydul, so trat bei denselben Strömungsbedingungen die Reaktion schon bei 380° ein; bei Sauerstoff war die Zündungstemperatur = 285° (und die

[57]) Nach Versuchen von Zawadzki und Wolmer[30]), die unterhalb 450° angestellt wurden, konnte diese Reaktion am Platin nicht festgestellt werden.

Tabelle 9.

Stickoxyd-Ammoniak-Gemische am Platin.

Nr.	Temp.	Angewandt ccm in 10 Minuten			v_0	Z 10^{-4}	gebildet N_2	Zersetzt in %		
	°	NO	NH_3	NO + NH_3	cm/sec	sec.	ccm	NO	NH_3	NO + NH_3
1	470	204	750	954	0,63	23,3	7,5	4,2	0,80	1,52
2	575	214	1680	1894	1,37	10,0	19,2	10,8	0,9	2,03
3	577	214	1570	1784	1,30	9,4	19,8	11,1	1,0	2,22
4	573	212	650	862	0,62	20,8	23.6	13,4	2,9	5,48
5	579	210	787	997	0,72	18.1	24,8	14,1	2,52	4,98
6	581	216	784	1000	0,72	18,0	25,7	14,3	2,6	5,14
7	670	284	1680	1964	1,42	8,2	58,0	24,5	2,76	5,99
8	675	287	1300	1587	1,15	10,0	53,5	22,2	3,30	6,74
9	675	278	784	1062	0,77	15,0	66,7	28,9	6,9	12,56
10	674	301	780	1081	0,77	15,0	64,1	25,6	6,6	12,00
11	675	260	448	708	0,51	22,6	70,5	32,5	12,5	19,92
12	686	302	2100	2402	1.81	6,3	50,0	20,0	1,9	4,76
13	685	308	707	1015	0,74	15,4	59,4	23,1	6,7	10,70
14	686	304	300	604	0,44	25.9	38,3	30,9	20,9	25,92
15	684	304	162	466	0,34	33,5	83,4	32,9	41,2	35,80
							$N_2 + H_2$			
16	810	162	605	767	0,56	18,0	169,5	(98,5)[58]	21,8	43,28
17	810	206	1608	1886	1,37	7,4	287,0	(98,5)	12,1	23,76
18	818	234	1456	1690	1,22	8,2	263,0	(98,5)	13,7	28,30
19	685	—	2400	2400	1,81	6,3	22 0	—	0,45	=

Temperatursteigerung betrug über 130 °). Der Vergleich dieser Zündungstemperaturen kann als ein Vergleich der Oxydationseinwirkung dieser drei Gase auf Ammoniak angesehen werden.

VI. Diskussion der Resultate.

Bei der katalytischen Oxydation von Ammoniak kann man einen Kontakt gegebener Beschaffenheit durch Kurvensysteme charakterisieren. Obgleich die Reaktion auch bei ein und derselben Kontaktsubstanz sehr von der Oberflächenbeschaffenheit abhängt (wie es oben an mehreren Beispielen gezeigt wurde), bleibt der allgemeine Charakter ihres Verlaufes bestehen und kann sogar auf andere Kontaktsubstanzen und Kontaktanordnungen bezogen werden. Deshalb werden hier die an einem konstant arbeitenden Katalysator aus Platinnetz gewonnenen und in der Tabelle 2 dargestellten Ergebnisse näher diskutiert, durch Fig. 5, 6 und 7 [59]) veranschaulicht und mit den Ergebnissen der Abschnitte IV und V (Tabelle 4—9, Fig. 4) verglichen.

Die Stickoxydausbeute beträgt bei 300 ° weniger als 9% des angewandten Ammoniaks, steigt mit der Temperaturerhöhung und ist zunächst bei Verweilzeiten am Kontakt unter $40 \cdot 10^{-4}$ sec (bei Strömungsgeschwindigkeiten v_0 höher als 0,5 cm/sec) wenig abhängig von dieser Kontaktzeit. Von etwa 550—600 ° wird diese Abhängigkeit stärker bemerkbar, und die Stickoxydkurven fallen nach Erreichung eines Maximums bei einer Temperatur, die um so höher ist, je kleiner die Verweilzeiten am Kontakte sind. Der schnelle Abfall der Stickoxydausbeuten, vielmehr die mit der Verweilzeit am Kontakt wachsende Stickstoffbildung, ist besonders aus den Isothermen der Fig 6 ersichtlich. Von derselben Temperatur (550 °) an tritt auf und wird meßbar die Zersetzung von Ammoniak und von Stickoxyd-Ammoniak-Gemischen, und aus dem Verlauf der Isothermen dieser beiden Reaktionen und der Ammoniakoxydation kann man mit Sicherheit auf einen Zusammenhang schließen. Hier muß die Verschiedenheit der Versuchsbedingungen in Betracht gezogen werden, und es muß vielleicht nochmals darauf hingewiesen werden, daß bei den Berechnungen als mittlere Temperatur des reagierenden Gasgemisches die Temperatur des Kontaktnetzes angenommen war; die eigentliche mittlere Temperatur der Reaktion weicht von der des Kontaktes ab und muß bei den

[58]) Gefunden vom gesamten Stickoxyd 1,5% als unzersetzt.

[59]) Die Kurven wurden abgeglichen, d. h. es wurde bei ihre Aufstellung aus einer großen Zahl der Versuchsergebnisse der Mittelwert genommen.

Bedingungen der (exothermen) Verbrennungsversuche (große Verdünnung mit Luft, niedrige Temperatur des eintretenden Gasgemisches) höher sein als jene. Da-

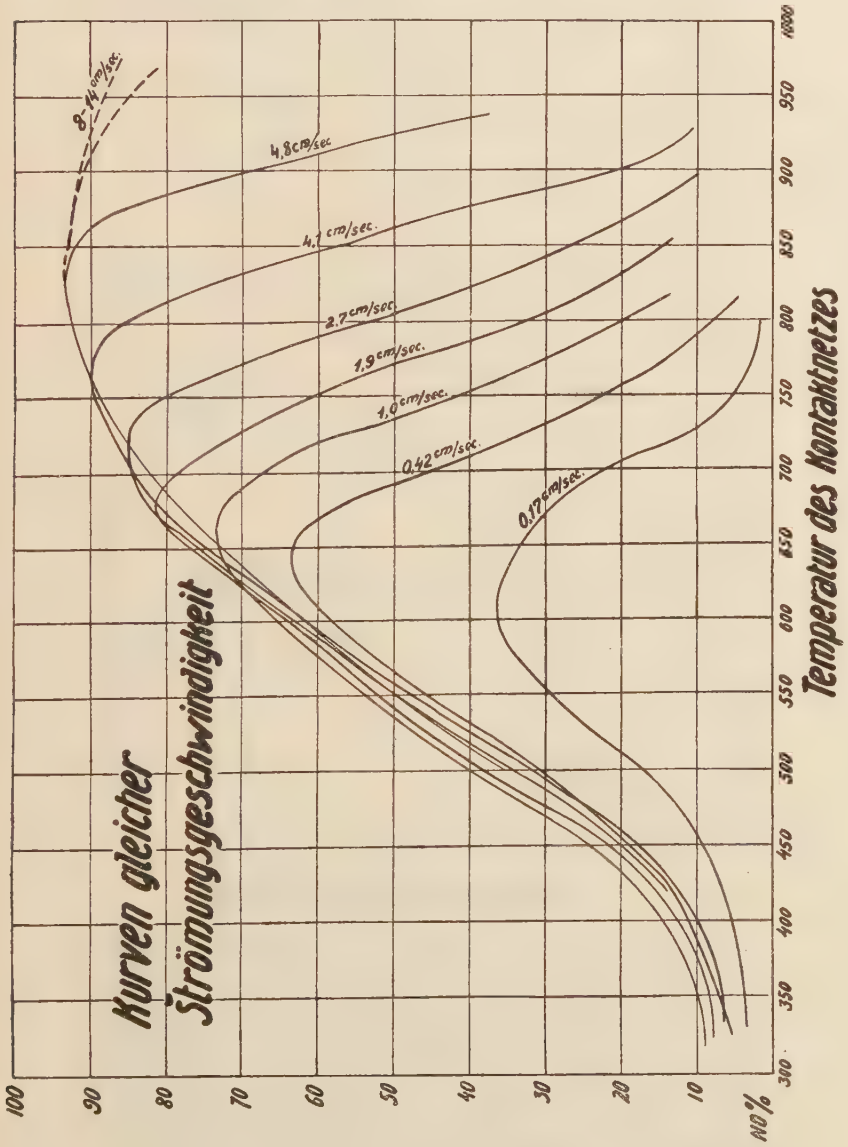


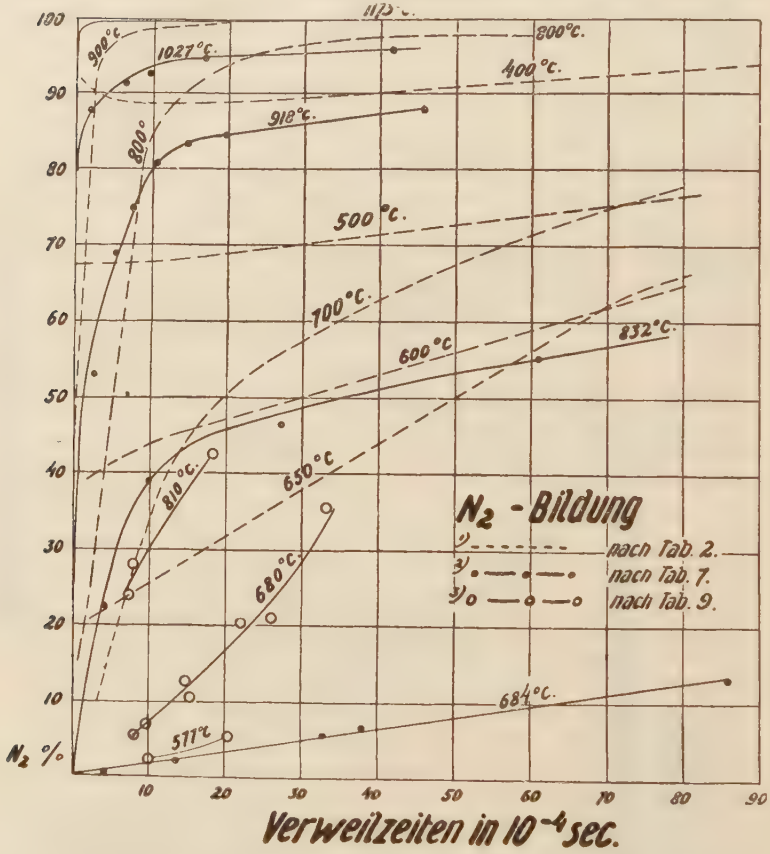
Fig. 5 (Tab. 2).

gegen ist bei den Dissoziationsversuchen die Temperatur des hinzutretenden Ammoniaks nahezu gleich der Temperatur des Kontaktnetzes.

Zawadzki und Wolmer[80]) führen die große Stickstoffbildung bei höheren Temperaturen nur auf den

Zerfall von gebildetem Stickoxyd zurück. Diese Auffassung steht in Widerspruch mit den Versuchsergebnissen: z. B. bei 1000° und einer Verweilzeit von $50 \cdot 10^{-4}$ sec beträgt der Zerfallsgrad des Stickoxydes nur 30% (Tab. 8, Fig. 4), dagegen wird bei dieser Temperatur schon in

Fig. 6 (Tab. 2).



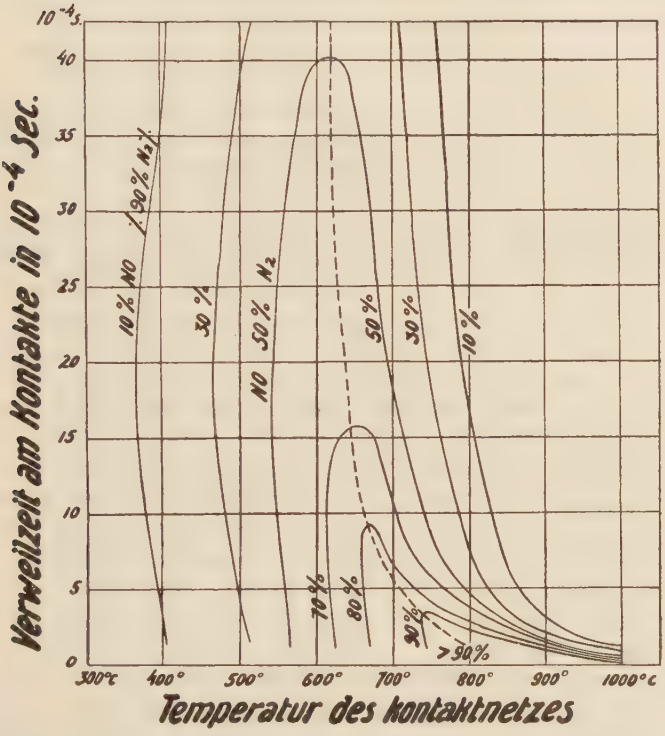
zwanzigmal kürzerer Zeit fast das sämtliche Ammoniak zu Stickstoff oxydiert. Sicherer können die Verluste bei höheren Temperaturen durch die Reduktion von Stickoxyd durch Ammoniak (nach Gleichung VI) und dem Zerfall des letzteren (Gleichung II) erklärt werden. Die Aufklärung der großen Stickstoffbildung bei Temperaturen unterhalb 550°, wo diese beiden Reaktionen kaum meßbar sind [60]), ist viel schwieriger. Hier ist der

[60]) Neumann u. Rose[25]) und andere Autoren führen die Verluste bei niedrigen Temperaturen hauptsächlich auf die Einwirkung des Stickoxyds auf Ammoniak nach der Gleichung VI und auf den Zerfall des Ammoniumnitrits zurück; eine Auffassung, der man nicht beitreten kann.

Verlauf der Isothermen (Fig. 6) und Kurven gleicher Ausbeute (Fig. 7) (bei den Versuchen mit Kontaktzeit unter $20 \cdot 10^{-4}$ sec) fast geradlinig [61]) und wenig abhängig von der Kontaktzeit.

In der Fig. 7 wird der Reaktionsverlauf veranschaulicht durch ein System von Kurven gleicher Ausbeute. Das optimale Gebiet liegt bei höheren Temperaturen

Fig. 7 (Tab. 2). Kurven gleicher Ausbeute.



(über 700 °) und großen Strömungsgeschwindigkeiten ($v^0 = 3$ cm/sec, $Z = 3 \cdot 10^{-4}$ sec). Man muß erwarten, daß die Anwendung extrem großer Strömungsgeschwindigkeiten zur Verschlechterung der Stickoxydausbeuten führen wird, und dadurch das optimale Gebiet innerhalb einer geschlossenen Kurve liegen wird. Jedoch wurden in vorliegender Arbeit solche extreme Geschwindigkeiten nicht angewandt, und die Frage nach der vollen Begrenzung des optimalen Gebietes bleibt noch offen.

Mehrere Autoren geben an, daß bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten (z. B. 4—5 cm/sec), große Mengen von Ammoniak den Kontakt unzersetzt passieren. Dieser Be-

[61]) Man muß hier die in III erwähnten Störungen in Betracht ziehen.

fund konnte nur bei niedrigen Temperaturen (unter 400°) bestätigt werden (über die Bildung der kalten Zone siehe S. 19).

Die Anhäufung der Kurven gleicher Ausbeute in der Fig. 7 bei höheren Temperaturen zeigt das für die technischen Betriebe so unerwünschte Gebiet an, in dem die Ausbeute mit der Abnahme der Strömungsgeschwindigkeit stark sinkt. Deshalb ist ganz besonders auf die Erhaltung der großen Strömungsgeschwindigkeiten zu achten, wenn man bei hohen Temperaturen arbeitet.

Im folgenden werden kurz die gewonnenen Ergebnisse zusammengestellt:

1. Die Ammoniakverbrennung am Platin kann schon bei Temperaturen von 160° stattfinden, wobei in kurzer Zeit ($5 \cdot 10^{-3}$ sec und weniger) ein beträchtlicher Teil NH_3 zersetzt wird.

2. Bei niedrigen Temperaturen führt diese Zersetzung fast ausschließlich zu freiem Stickstoff; jedoch bilden sich hier auch kleine Mengen von Stickoxyd (3—6%).

3. Schon unter 400° ist die Menge des unzersetzt gebliebenen Ammoniaks ganz gering (0,1—0,5%; vgl. S. 17); bei hohen Temperaturen sind in der Regel auch bei großen Strömungsgeschwindigkeiten nur Spuren von Ammoniak nachweisbar.

4. Mit der Erhöhung der Temperatur steigt allmählich die Stickoxydausbeute; bei Temperaturen von über 550° tritt Stickoxyd als Hauptprodukt der Reaktion auf.

5. Von 500° an beginnt die meßbare Zersetzung von Stickoxyd-Ammoniak-Gemischen, wie auch von reinem Ammoniak und Stickoxyd; der Zersetzungsgrad steigt schnell mit der Temperatur, ist aber von der Verweilzeit dieser Gase am Kontakt sehr abhängig (Fig. 4, 6).

6. Die bei hohen Temperaturen auftretende Verminderung der Stickoxydausbeute mit der Kontaktzeit kann mit Sicherheit auf die eben erwähnten Vorgänge, wie auch auf den thermischen Zerfall der etwaigen Zwischenprodukte zurückgeführt werden.

7. Man kann jedoch bei entsprechender Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeiten bei Temperaturen von beispielsweise über 1000° eine Ausbeute von 90% und höher erzielen.

Der Mechanismus der katalytischen Ammoniakoxydation besteht nach Wenger und Urfer[19]), Zawadzki und Wolmer[30]) und mehreren anderen Autoren darin, daß zuerst Ammoniak in freie Atome zerfällt und dann die Vereinigung $N + N = N_2$, $N + O = NO$ folgt. Diese Auffassung kann aber schwer mit dem oben erwähnten Zusammenhang der Verluste bei höheren

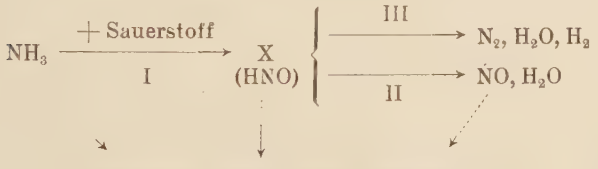
Temperaturen mit dem Zersetzungsgrad des Ammoniaks und Ammoniakstickoxydgemischen in Einklang gebracht werden und ist auch in energetischer Hinsicht schwer annehmbar.

Die Oxydation des Ammoniaks muß vielmehr stufenweise vor sich gehen. Alle angestellten Versuche (III), die Zwischenprodukte nachzuweisen, führten jedoch nicht zum Ziel, was dafür spricht, daß diese Zwischenprodukte von kurzer Lebensdauer sind.

Nun wird bei der Deutung der elektrolytischen und sonstigen Oxydation des Ammoniaks in wässerigen Lösungen schon längst Nitroxyl — HNO (neben Hydroxylamin) als Zwischenprodukt angenommen. Seine Beständigkeit ist aber so gering, daß man es trotz zahlreicher Bestrebungen nicht isolieren konnte. Dagegen ist es A. Angeli[62]) gelungen, ein Hydrat des Nitroxyls, nämlich das leicht zersetzliche Dioxyammoniak $NH(OH)_2$, in wässeriger Lösung zu fassen und seine Eigenschaft zu studieren.

Auch bei Oxydation des Ammoniaks am Platin kann die Entstehung des Nitroxyls nach der Gleichung $NH_3 + O_2 = HNO + H_2O$ vermutet werden.

Bei Annahme des Vorhandenseins eines Zwischenproduktes X kann der Verbrennungsprozeß von Ammoniak in folgendem Schema dargestellt werden[63]):



Die Reaktion III ist stark exotherm und verläuft schon bei niedrigen Temperaturen mit großer Geschwindigkeit. Die weniger exotherme (vielleicht sogar endotherme) Reaktion II besitzt einen größeren Temperaturkoeffizienten als Reaktion III und verläuft infolgedessen bei höheren Temperaturen bedeutend schneller als diese. Ferner muß angenommen werden, daß alle hier auftretenden Produkte miteinander reagieren können. Außer den erwähn-

---

[62]) A. Angeli, Ahrens Sammlung. Chem. techn. Vorträge 13 [1908].

[63]) In der Arbeit (B. 59, 458 [1926]) werden die nach diesem Schema möglichen Reaktionen näher diskutiert und auf die Oxydation der Cyanwasserstoffsäure angewandt.

ten Hauptreaktionen können auch mehrere Nebenreaktionen verlaufen, deren Einfluß wohl nur in zweiter Linie zu berücksichtigen wäre.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1923 bis Juli 1925 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität zu Berlin ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Professor Dr. Max Bodenstein für die Anregung zu der Arbeit und sein reges Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen. [A. 251.]

Lebenslauf

Ich, Leonid Andrussow, evangelischer Konfession, wurde am 29. November 1896 zu Riga geboren als Sohn des vereidigten Rechtsanwalts Woldemar Georg Andrussow und seiner Ehefrau Karoline Adelheid, geb. Ulmann. Nach der Absolvierung des humanistischen Gymnasiums zu Riga wurde ich am 1. Juli 1915 an der Technischen Hochschule zu Riga (Polytechnisches Institut) immatrikuliert, mußte aber von Oktober 1916, um meiner Militärpflicht Genüge zu leisten, meine Studien auf einige Jahre unterbrechen. Im März 1921 wurde ich an der Hochschule zu Riga nochmals immatrikuliert und habe im Mai 1923 „mit sehr gutem Erfolg" den vollen Lehrplan der Chemischen Fakultät der Latvia-Universität absolviert und eine wissenschaftliche Arbeit „Über die thermische Dissoziation der Zink-, Kupfer- und Kadmiumcarbonate" vor einer Prüfungskommission verteidigt, weshalb mir der Grad eines Ingenieur-Chemikers zuerkannt worden ist. Ich führte meine wissenschaftlichen Arbeiten in Riga im Laboratorium des Prof. Centnerszwer weiter fort; vom Herbst 1923 ab arbeitete ich im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität zu Berlin.

Von meinen wissenschaftlichen Arbeiten sind veröffentlicht: 1. Differentialmethode und Apparat zur Bestimmung der Dissoziationsisochoren und Untersuchungen über die Kinetik der thermischen Dissoziation des Kadmiumcarbonats. Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 115 [1925]. 2. Über die thermische Dissoziation des Calciumcarbonats und die Differentialmethode II. Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 116 [1925]. 3. Gemeinsam mit Prof. Centnerszwer: Über die Dissoziation des Cadmiumcarbonats und eine neue Methode zur Bestimmung der Dissoziationsspannungen. Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 111, 79 und Acta Universitatis Latviensis 1924.

Druck von J. B. Hirschfeld (Arno Pries) in Leipzig.